Beiträge
zur
Kenntnis einiger polymorpher Körper

Mit 6 Textfiguren

Inaugural - Dissertation

verfaßt und der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

am 28. Juni 1907 von

Josef Weber
aus Lohberg

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1908

Referent: Prof. Dr. J. Beckenkamp.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XLIV. Bd., Heft 3.

Meiner lieben Frau

gewidmet.

Die Eigenschaft der Körper, unter verschiedenen Verhältnissen verschiedene Krystallstructur und somit auch verschiedene Krystallformen anzunehmen, nennnt man Polymorphismus (Groth, Einleitung in die chemische Krystallographie).

Seitdem Mitscherlich eine derartige Fähigkeit mit aller Sicherheit beim Schwefel[1]) nachgewiesen hat, sind eine große Anzahl von Arbeiten entstanden, die teils die Zahl der bekannten polymorphen Körper zu vermehren, teils das Wesen des Polymorphismus zu erklären suchten.

Im Mittelpunkte der letzteren steht gegenwärtig die Auffassung Mallards[2]). Die anscheinend höher symmetrische Form des polymorphen Körpers kommt nach Mallard dadurch zustande, daß Flächen, welche nur annähernd Spiegelebenen oder Geraden, welche nur annähernd Deckaxen der niedriger symmetrischen Form entsprechen, als Zwillingsebenen bezw. Zwillingsaxen auftreten. Während aber bei den gewöhnlichen Zwillingen die beiden Individuen um 180° gegen einander gedreht erscheinen, setzt Mallard zur Erklärung der Polymorphie auch Drehungen um 90° und andere einfache Teile von 360° voraus. Die Spiegelung soll nicht genau nach einer krystallographischen Fläche der niedriger symmetrischen Form erfolgen, sondern nach einer Fläche, die dieser nahe liegt. Die beiden in dieser Art in Zwillingsstellung befindlichen Individuen, oder wie Mallard auch sagt, deren »Raumgitter verschiedener Orientierung«, sollen sich wie isomorphe Körper in jedem Verhältnisse mit einander zu durchdringen imstande sein. Herrscht an einer Stelle die eine Mischungscomponente vor,

---

1) Abhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1822.

2) Ann. des mines 1876.

so entspricht das physikalische (namentlich optische) Verhalten nicht genau der höheren Symmetrie, sondern es überwiegt dann an der betreffenden Stelle der Einfluß der Orientierung der in überwiegender Menge beigemischten Componente. Nur da, wo beide in gleicher Menge gemischt sind, entspricht das physikalische Verhalten genau der höheren Symmetrie.

Gegen die Mallardsche »isomorphe Mischung der Raumgitter« wurden von verschiedenen Seiten Bedenken ausgesprochen.

Von F. Becke[1]) wurde hervorgehoben, daß, wenn zwei gleichwertige Ebenen an einem Minerale (z. B. Chabasit) vorhanden seien, welche nur annähernd einen Winkel von $\frac{360^0}{n}$ mit einander bilden, dann nicht nur Individuen in n verschiedenen Stellungen mit einander verwachsen, sondern in beliebig vielen.

C. Klein u. a. versuchten nachzuweisen, daß die optische Anomalie, welche die Körper mit höherer Symmetrie vielfach zeigen, in vielen Fällen durch die Annahme von Spannungen zu erklären sei.

A. Karnojitzky[2]) geht von der Voraussetzung aus, daß, je complicierter die Moleküle des Stoffes, desto weniger gleichwertige Richtungen, desto weniger Symmetrie biete seine krystallinische Structur dar. Durch Polymerisation des physikalischen Moleküls, welche einige Zeit nach der Entstehung des Krystalles eintrete, werde die Symmetrie des Krystalles im allgemeinen eine geringere. Er setzt sich also durch seine Annahme der geringeren Symmetrie mit erhöhter Complication in geraden Gegensatz zu Mallard.

Die von Mallard hervorgehobene Tatsache, daß durch Zwillingsbildung von Krystallmassen, z. B. beim Aragonit, unstreitig äußerlich eine höhere Symmetrie, wenn auch nicht vollständig, so doch annähernd erreicht wird, und daß die Umwandlung in eine höhere symmetrische Form mit steigender Temperatur häufig durch vermehrte Zwillingsbildung eingeleitet wird, hat auch Beckenkamp zum Ausgangspunkte seiner Theorie gemacht.

Die Grundzüge der letzteren sind folgende:

Dann, und auch nur dann, wenn die Individuen eines Zwillings bezw. Viellings von genau gleicher Größe und genügend klein sind, so daß an der Zwillingsgrenze auch noch die von der benachbarten Zwillingsgrenze ausgehenden Kräfte zur Wirkung gelangen, daß also die Individuen Moleküle der betreffenden chemischen Körper darstellen, kann infolge der Zwillingsbildung ein tatsächlich höher symmetrischer, homogener Körper entstehen. In diesem Falle erfährt infolge derselben Kräfte, welche bei der gewöhnlichen

---

1) Tschermaks min.-petr. Mitt. 1880, **2**, 415. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **5**, 377.
2) Zeitschr. f. Kryst. **19**, 591.

Zwillingsbildung von Krystallmassen eine annähernd höhere äußere Symmetrie des Zwillingsstockes zur Folge haben, jedes Molekül von seinen beiden Nachbarn die gleiche Einwirkung. Dann, aber auch nur dann, müssen sich die benachbarten Individuen, d. h. die einfachen Moleküle, zu einer Gruppe ordnen, welche aus leicht zu übersehenden mechanischen Gründen vollkommen die höhere Symmetrie besitzt[1]).

Sobald sämtliche einfache Moleküle an einer solchen Gruppe teilnehmen und sämtliche Gruppen aus der gleichen (beschränkten) Anzahl und Anordnung von einfachen Molekülen bestehen, ist die Masse homogen und sie besitzt ebenso wie die Molekülgruppe — das compliciertere physikalische Molekül — vollständig die höhere Symmetrie.

Als notwendige Folge dieser Grundvorstellung ergibt sich, daß alle parallel orientierten Moleküle innerhalb der Krystallmasse für sich ein elementares Raumgitter bilden, das zwar für sich betrachtet von niedrigerer Symmetrie ist, dessen Winkel aber infolge der gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen sich gegenseitig durchdringenden elementaren Raumgitter oder, was dasselbe bedeutet, der zur Gruppe gehörenden einfachen Moleküle genau der höheren Symmetrie entsprechen.

Die Zwillingsbildung kann aber in gewissen Fällen auch eine niedrigere Symmetrie des Zwillingsstockes, bezüglich der Molekülgruppe, zur Folge haben, als sie dem einfachen Individuum zukommt, sobald von mehreren gleichwertigen Geraden oder gleichwertigen Ebenen nur eine als Zwillingsaxe oder als Zwillingsebene auftritt. Als sehr auffallendes Beispiel dieser Art der Verwachsung von Krystallmassen erwähnt Beckenkamp den Calcit von N.-Rabenstein (Zeitschr. f. Kryst. **20**, 164).

Die regelmäßige Gruppierung der Moleküle kann nach Beckenkamp durch verschiedene Ursachen eine Störung erleiden, welche auf die an den Grenzen bestehende Unterbrechung der Homogenität zurückzuführen ist.

1) Bei der Anlagerung der Moleküle besteht ein Gegensatz zwischen zwei an und für sich gleichwertigen Richtungen, von welchen die eine parallel, die andere geneigt oder senkrecht zu einer Umgrenzungsfläche liegt; ferner besteht bei einer Geraden, welche senkrecht zu einer Umgrenzungsfläche liegt, ein Gegensatz zwischen der nach den äußeren Medien und der nach dem Krystallinneren zeigenden Richtung. Diese Gegensätze können unter Umständen dauernde Wirkung auf den wachsenden Krystall ausüben[2]).

2) Besitzt die höher symmetrische Masse infolge einer Zwillingsbildung eine Homogenitätsgrenze, so hört auch längs dieser Grenze die der Gruppensymmetrie entsprechende, gegenseitige Einwirkung der einfachen Moleküle

1) Zeitschr. f. Kryst. **36**, 480.
2) Vergl. Zeitschr. f. Kryst. 1900, **32**, 32 f.

auf einander auf und von der Grenze aus können ebenfalls Störungen ausgehen, welche mehr oder weniger weit in die beiderseitige Masse eindringen[1]).

Als Ursache der Zwillingsbildung der Moleküle und der Krystallmassen betrachtet Beckenkamp die »gegenseitige Attraction der Knotenpunkte« von stehenden Wellen, welche von den Massenpunkten durch die Moleküle bezüglich Atome der sich durchdringenden bezw. berührenden Raumgitter erregt werden. Die Stärke dieser Attraction, mithin die Wahrscheinlichkeit der Zwillingsbildung, hängt von der Entfernung der betreffenden Knotenpunkte und der Intensität der Wellenbewegung ab, wie Beckenkamp in seiner Arbeit über die Dioxyde der Elemente der 4. Gruppe des periodischen Systems[2]) des Näheren dartut.

Aus gewissen Beobachtungen beim Quarz schloß Beckenkamp, daß außer der Attraction der Knotenpunkte auch elektrische Ladungen der Moleküle von Einfluß seien[3]), welche der Zwillingsbildung entgegenwirken können.

Infolge der größeren Intensität der Wellenbewegung und vielleicht auch infolge eintretender Leitung zwischen den elektrischen Polen der Moleküle muß im allgemeinen die Zwillingsbildung bei höherer Temperatur mehr begünstigt werden. Beckenkamp weist darauf hin, daß durch die gleiche Ursache wohl auch die bei höherer Temperatur eintretende Entstehung racemischer Verbindungen zu erklären sei[4]).

Der Forderung, daß Zwillingsbildung und entsprechende Umwandlung in ein anderes System bei höherer Temperatur im allgemeinen mehr begünstigt sein muß als bei niederer, entspricht auch die Erfahrung[5]).

Zu denjenigen Körpern, bei welchen durch steigende Temperatur Umwandlung in eine Form mit niederer Symmetrie angegeben wird, gehören u. a. ZnS, HgS und Sb_2O_3.

A.

Zinkblende.

Künstliche Darstellung.

Versuche, Blende künstlich zu gewinnen, wurden von mehreren Seiten mit mehr oder weniger Erfolg unternommen. St. Claire Deville[6]) erreichte Neubildungen von Blende durch einfaches Umkrystallisieren. Als

---

1) Zeitschr. f. Kryst. 1902, **36**, 467 u. 488.

2) Ebenda 1906, **42**, 448 f.

3) Ebenda 1902, **36**, 515 und **42**, 105.

4) und 5) Ebenda **36**, 511.

6) Nach Dölter, s. N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1894, **2**, 265—277. Ausz. Ztschr. f. Kryst. **26**, 656.

Lösungsmittel gebrauchte er Wasser. Seine Versuche beschreibt er wie folgt: Die fein gepulverte Substanz wird mit wenig Wasser in ein Gefäß eingeschlossen und bis zu 90°—95° C. erhitzt. Durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen entstehen neue Krystalle. Baubigny[1]) erhielt Zinkblende aus einer Zinksulfatlösung, die zur Hälfte einen Glasballon füllte. Diese Zinksalzlösung wurde in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der luftdicht verschlossene Ballon mehrere Tage hindurch auf einer Temperatur von 80° C. erhalten. Auch durch Erhitzen von ZnO mit S gelangt man nach Angaben von Gmelin-Kraut[2]) zu einem Resultate. Fouqué und Lévy[3]) sind der Ansicht, daß letztere Methode zu Wurtzit führt. Denn ZnO und S nur geringer Temperaturerhöhung ausgesetzt liefert stets undurchsichtiges, amorphes Pulver, sehr hohe Temperatur aber optisch anisotrope Gebilde. Sidot[4]) gibt an, daß er durch Erhitzen von ZnO mit S-Dampf zuerst eine krystalline Masse und bei sehr hoher Temperatur hexagonale Gebilde erhielt.

E. Weinschenk[5]) stellte verschiedene Metallsulfide dar mit einer H_2S-Atmosphäre von hohem Drucke. Dieselbe erhielt er aus Rhodanammonium, welches sich bei 180° C. in Schwefelharnstoff umlagert. Bei noch höherer Temperatur wird derselbe unter H_2O-Aufnahme zu CO_2, SH_2 und NH_3 zersetzt. Das Ammoniak wird durch Zusatz von Essigsäure gebunden. Zinkblende erhielt Weinschenk nach dieser Methode nicht, woraus er schloß, daß dieselbe eine Sonderstellung einnimmt.

Auf einem anderen Wege als dem eben angeführten versuchte ich Blende zu erhalten. Als Ausgangsmaterial benutzte ich Zinksulfat, welches ich chemisch rein von E. Merck in Darmstadt bezog. Das in Wasser gelöste Salz versetzte ich mit Ammoniak im Überschusse und gab zur kalten Lösung Schwefelammonium. Hierdurch entstand ein schleimiger Niederschlag, den ich auf ein Filter gebracht öfters mit destilliertem Wasser von 15°—20° C. nachwusch. Schließlich ließ ich denselben eintrocknen. Die Trocknungsgebilde weisen die ähnlichen Contractionsrisse auf, wie man sie erhält, wenn man Blende kurze Zeit sehr stark erhitzt und dann in Wasser wirft[6]). Die Umgrenzungsflächen erscheinen uneben und entstehen sehr leicht beim Zerdrücken der künstlich dargestellten Masse. Nach J. Lehmann[6]) gehen derartige Spaltrisse — hervorgerufen an natürlicher Blende — den Flächen des Rhombendodekaëders parallel.

Einen zweiten Teil des schleimigen Niederschlages brachte ich auf ein

1) Synthese 1882, 298.
2) Anorganische Chemie 1875, **3**, 17.
3) Synthese 1882, 298.
4) Compt. rend. 1866, **62**, 999.
5) Zeitschr. f. Kryst. 1890, **17**, 498.
6) Ebenda 1886, **11**, 608.

Objectglas, schraubte darüber ein zweites und ließ bei einer Temperatur von ungefähr 70° C. eintrocknen. Anfangs bildeten sich dünne, glasdurchsichtige Blättchen mit unregelmäßigen Umrandungen. Auch kreisförmige Trocknungsstücke bildeten sich heraus. Zur getrockneten Masse gab ich wiederholt einige Tropfen Wasser und setzte sie der gleichen Temperatur aus. Hierdurch erzielte ich neben Gebilden mit unregelmäßigen Umrandungen auch scharf umschriebene Dreiecksformen. Gleichwohl sind diese als nicht identisch mit Zinkblende zu erklären; denn außer der chemischen Zusammensetzung ZnS und der optischen Isotropie haben beide nichts gemeinsam. Es fehlt den Kunstproducten vor allem die Spaltbarkeit der natürlichen Blende. Die Verschiedenheit tritt aber auch noch bei der Dichte hervor. Das specifische Gewicht der natürlichen Blende beträgt 3,9 bis 4,1; hingegen das des künstlichen Productes, welches bei einer Temperatur von 110° getrocknet wurde, nur 2,25. Dieser Wert erhöht sich, wenn das Kunstproduct einige Zeit unter Luftabschluß bis gegen 200° erhitzt wird und wurde dann zu 2,9—3,1 bestimmt. Mit der geringeren Dichte hängt es offenbar zusammen, wenn diese künstliche — dem äußeren Ansehen nach der natürlichen Blende täuschend ähnliche — Masse einerseits von Säuren leichter angegriffen und andererseits durch Temperaturerhöhung leichter verändert wird.

Verhalten
der natürlichen Zinkblende.

Die natürlich vorkommende Blende erfuhr eine vielseitige Untersuchung. Hirschwald[1]) beobachtete an einer Zinkblende von Bagnères in den Pyrenäen regelmäßige Streifensysteme und unregelmäßig verlaufende Adern. Die Lamellarstreifung ging der Dodekaëderfläche parallel.

P. Hautefeuille[2]) kennt zwei Arten von Zinkblende, eine kubische und eine zonierte mit rhomboëdrischer Symmetrie. Die Zonenstructur ist hervorgerufen durch verschieden gefärbte Schichten. Senkrecht zu diesen Schichten befindet sich die optische Elasticitätsaxe. Die optische Untersuchung ergab nach Hautefeuille folgendes: Proben, welche sehr schief zu den Schichten hergestellt waren, hellten im Orthoskope fast gar nicht auf, senkrechte Schliffe aber lieferten das Grau I. Ordnung.

J. Brauns[3]) bestätigt Hautefeuilles Beobachtungen und fügt bei, daß bei rhomboëdrischer Auffassung das Prisma zweiter Stellung vorherrschte. Die Rhomboëderflächen aber wären nicht gleich, die unteren drei erscheinen in der Ebene senkrecht zu den Prismenkanten um 45° gedreht, sie treten an den beiden Enden der abwechselnden Prismenkanten

---

1) Tschermaks min.-petrogr. Mitt. 1875, 242.

2) Compt. rend. 1881, **93**, 774—777. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **8**, 399.

3) Optische Anomalien, 1891. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **22**, 177.

auf. Zwillingsebene wäre hiernach die Basis, welche derjenigen Oktaëderfläche entspricht, die zu den zumeist vorkommenden Rhombendodekaëderflächen senkrecht gelagert ist.

Das von mir untersuchte Zinkblendematerial bestand aus zwei schönen Stücken von Picos de Europa. Das kleinere war 20 g schwer und durchweg von hellgelber Farbe, an dem größeren Exemplare, welches 30 g wog, konnte man zwei Partien unterscheiden. Der größte Teil hiervon wies einheitliche, hellgelbe Farbe auf, der kleinere ließ lamellare Zwillingsstreifung erkennen. Außerdem war er noch von roten Streifen durchsetzt. Einige derselben, von denen Rot in allen Nüancen vorhanden war, gingen einer Oktaëderfläche parallel, wieder andere waren ohne besondere Orientierung. Beim Zerkleinern eines größeren Stückes erhielt ich auch sehr dünne Blättchen und diese fanden Verwendung. Die optische Untersuchung einzelner Proben ergab folgendes:

Ich traf von den hellgelben Partien Blättchen, welche zwischen gekreuzten Nicols dunkel blieben, und solche, welche deutlich aufhellten. Alle rotgefärbten Objecte erwiesen sich als optisch isotrop. Außerdem beobachtete ich auch Spaltstücke, die einen roten Streifen zeigten. Derselbe ging der längeren Diagonale eines Rhombus parallel. Entlang dieser roten Linie erschien eine schmale, gelbe Partie zwischen gekreuzten Nicols im Hellgrau I. Ordnung[1]). Die Auslöschungsrichtung war parallel und senkrecht zu dieser Grenzlinie. Der optische Charakter der Doppelbrechung wurde als positiv bestimmt.

Verhalten
der Blende gegenüber Temperaturen bis zu 500° C.

Mallard[2]) denkt sich die Zinkblende zusammengesetzt aus submikroskopischen Zwillingsaggregaten von Wurtzit.

Durch Übereinanderlagerung dieser Zwillingsaggregate wird nach ihm die Doppelbrechung entweder ganz aufgehoben oder gemindert, je nachdem die Verzwilligung eine vollkommene oder nur partielle ist. Hohe Temperaturen bewirken eine Parallellagerung und im Zusammenhange damit das Auftreten der Doppelbrechung. Zur Begründung führte er Versuche von Bertrand an mit folgenden Worten: »M. Bertrand a constaté qu'une blende de clivage de Santander, partée pendant un temps très court à la très haute température du chalumeau à gaz, prend après refroidissement, les plus vives couleurs de polarisation.«

Gleiche Resultate erzielte P. Hautefeuille[3]). Durch Erhitzen auf lebhafte Rotglut (au rouge vif) wird nach ihm sowohl die zonierte als auch

---

1) In der Regel waren die Übergangsstellen von Hellgelb in Rot optisch anisotrop.
2) Bull. d. l. soc. min. de France 1882, 5, 235—237. Ausz. Zeitschr. f. Kr. 9, 398.
3) Compt. rend. 1881, 93, 824—827. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. 8, 399.

die kubische Blende doppeltbrechend und diese doppeltbrechende Blende nennt er Wurtzit.

J. Brauns[1]) stellt sich in der Deutung der Beobachtungen Hautefeuilles auf einen anderen Standpunkt. Nicht die Wärmezufuhr veranlaßt nach seiner Auffassung die optischen Erscheinungen an der Zinkblende, sondern rasche Kühlung ruft diese hervor. Die Doppelbrechung an der Zinkblende wäre somit eine Folge von Spannungen. Als Resultat seiner Untersuchungen über Blende stellt er den Satz auf: »Alle an der Zinkblende beobachteten Anomalien sind als Druckwirkung zu erklären.«

Bei den Erhitzungsversuchen gebrauchte ich zunächst möglichst dünne Spaltstücke, so dünn ich sie eben auf mechanischem Wege erhalten konnte. Anfangs arbeitete ich mit dem Kleinschen Erhitzungsapparate, womit Temperaturen bis zu 500° C. erzielt und gemessen werden können. Optisch isotrope Proben veränderten bei Temperaturzunahme in keiner Weise ihren optischen Charakter, sei es daß sie citronengelbe oder rote Färbung hatten. Auch Kühlung, weder rasche noch langsame, beeinflußten ihn in irgend einer Weise. Diejenigen Objecte, welche partienweise aufhellten, verloren dieselbe nicht. Die Aufhellung erfuhr auch keine Ausbreitung und keine merkliche Steigerung. Langsame und rasche Kühlung führten in diesem Falle keine Änderung des bestehenden Zustandes herbei, während die Objectgläser, die ich zum Vergleiche denselben Bedingungen unterwarf, bei Anwendung rascher Kühlung deutliche anisotrope optische Eigenschaften zeigten[2]).

Mit Blättchen künstlichen Materials erreichte ich gleichfalls im Erhitzungsapparate keine Aufhellung, weder bei aufsteigender Temperatur noch nach langsamer oder rascher Abkühlung.

Anwendung höherer Temperaturen.

Die Erfahrung, welche ich bei den vorhergehenden Versuchen machte, veranlaßte mich, die Temperatur bei den Experimenten zu erhöhen. Dabei wird freilich die Möglichkeit, bei so hohen Temperaturen optische Untersuchungen auszuführen, erschwert. Zuerst erhitzte ich ein hellgelbes Spaltstück, welches vollständig optisch isotrop war. Ich hielt das Blättchen auf einer Messerspitze in die Bunsenflamme, bis es rotglühend wurde; sodann brachte ich es auf eine kalte Kupferplatte und ließ mittels eines kleinen Blasebalges kalte Luft darüberstreichen. Am Objecte konnte man im Orthoskope keine optische Veränderung wahrnehmen. Erst bei Wiederholung des Versuches waren optisch anisotope Erscheinungen wahrzunehmen und zwar zuerst vereinzelt am Blättchen verteilt das Grau I. Ordnung. In Ver-

---

1) Optische Anomalien, 1891.

2) Die Gläser, welche ich zum Erhitzen des Objectes benutzte, fanden bei Untersuchungen im Orthoskope zur Vermeidung von Irrtümern keine Verwendung.

bindung damit traten auch Linienbildungen auf. Ich beobachtete zuerst ein System von parallelen Linien und solche, welche das Blättchen in viele kleine Rauten teilte[1]. Rings um diese Linien hellte das Blättchen auf und zwar fand bald parallel zu diesen, bald parallel zu deren Diagonalen Auslöschung statt. Wird mit dem Erhitzen fortgefahren, so verschwinden auch diese Linienbildungen und an ihrer Stelle erscheint eine einheitliche und starke Doppelbrechung. Erhitzt man nun ein derartiges Blättchen nochmals zur Rotglut und läßt es zwischen einem stark erhitzten Object- und Deckglase in einem Trockenschranke langsam kühlen, so verliert es keineswegs die doppeltbrechenden Eigenschaften. Zum gleichen Resultate gelangt man schneller, wenn das Blättchen einige Zeit auf Rotglut gehalten und dann wie oben beschrieben entweder rasch oder langsam gekühlt wird. Das Blättchen verliert bei Einhaltung der Vorsichtsmaßregel — den Zutritt der Luft möglichst fern zu halten — seine anisotropen optischen Eigenschaften nicht.

Spaltstücke, die schon das Grau I. Ordnung aufweisen, erhöhen unter Verlust der Linien die Stärke der Doppelbrechung, ganz einerlei, ob rasche oder langsame Kühlung erfolgt ist.

Ein Versuch, bei welchem ich das Blättchen einige Zeit auf Rotglut erhitzte und dann rasch auf einem frischen Objectglase im Orthoskope untersuchte, wies — obschon nicht mehr rotglühend, so doch noch bei sehr hoher Temperatur — starke Doppelbrechung auf.

Blättchen von ganz roter Farbe brauchten die längste Erhitzungszeit, um einheitlich stark doppeltbrechend zu werden. Dabei verschwindet die rote Färbung vollständig[2]; auch in diesem Falle erhält man schließlich starke Doppelbrechung, ganz einerlei, ob rasche oder langsame Kühlung in Anwendung gebracht wurde.

Bei gemischt farbigen Proben entstehen die starken Polarisationsfarben zuerst in den helleren Partien und viel später erst bei den rot gefärbten. Namentlich an einem Exemplare konnte ich sehr gut beobachten, wie die Entstehung der Doppelbrechung von der Dicke des Objectes abhängig ist. Dasselbe war am Rande ziemlich dünn und stieg dann treppenförmig an gegen die Mitte. Die randlichen Partien erreichten gegenüber den mittleren dicken schnell starke Doppelbrechung, und zwar bei gleicher Dicke die hellgelben vor den rotgefärbten.

Auch Proben künstlich dargestellten Materials unterwarf ich Temperaturen von über 500° C. und erzielte dabei die gleichen Resultate hinsichtlich des optischen Verhaltens. Ein Unterschied trat aber doch zu Tage.

---

1) Auch J. Brauns erwähnt das Auftreten derartiger Linienbildungen in seinen »Optische Anomalien«, 1891.

2) Eine ähnliche Beobachtung führt auch Ad. Schmidt in seiner Abh. »Die Zinkerzlagerstätten von Wiesloch« an, Heidelberger Verh., neue Folge II, 1880.

Die künstlich hergestellten Producte bedürfen keiner so intensiven Temperatureinwirkung; langanhaltende oder zu hohe Temperatur bewirkt die Bildung entweder undurchsichtiger oder schließlich pulveriger Masse[1]).

Nicht nur an dünnen Spaltstücken studierte ich die Wirkung hoher Temperaturen, auch dicke Stücke zog ich in das Bereich meiner Untersuchungen.

In einen Porzellantiegel legte ich ein größeres Spaltstück von Blende, leitete zur Entfernung aller Luft Ammoniak hinein und schloß den Tiegel mit einer Porzellankugel hermetisch ab. Sodann erhitzte ich mit einem Bunsenbrenner ungefähr zwei Stunden und ließ den heißen Tiegel im Trockenschranke allmählich erkalten. Es fanden sich nun mehrere Spaltstücke im Tiegel. Auch ganz kleine konnte ich beobachten, welche einheitlich und stark doppeltbrechend geworden sind. Von den größeren aber waren nur die äußeren Partien optisch anisotrop. Es fand sich noch ein isotroper Kern vor. Die pulverige Masse war nicht mehr weiß bis hellgelb, sondern zeigte braune Farbe, übereinstimmend mit Wurtzit von Přibram. Eine weitere Probe, die ich auf dieselbe Weise gegen Luft abschloß, brachte ich in glühenden Koks. Die Hitze war dabei so stark, daß die Porzellankugel mit dem Tiegel zusammenschmolz. Ich nahm den Tiegel erst nach dem Erlöschen der Glut aus dem erkalteten Ofen. Die Kühlung war somit eine allmähliche. Auch in diesem Falle fand sich teilweise eine völlige Zertrümmerung des Objectes vor. Die auf dem Boden befindliche Masse hatte die schon verzeichnete Braunfärbung und wies durchwegs starke Polarisationsfarben auf.

Nach J. Brauns[2]) verliert ein stark doppeltbrechendes Blendeblättchen die doppeltbrechenden Eigenschaften — oder dieselben werden geschwächt — wenn langsame Abkühlung stattfindet.

Läßt man *ZnS*, bei dem durch Erhitzen auf sehr hohe Temperaturen starke Polarisationsfarben wachgerufen worden sind, nach abermaliger Erhitzung bis zur Rotglut offen unter steter allmählicher Abnahme der Temperatur erkalten, so findet es sich häufig, daß die Doppelbrechung teilweise oder ganz verschwindet. Bringt man dann von neuem die Probe einige Zeit auf Rotglut, so entsteht wieder starke Doppelbrechung — sowohl durch rasche Kühlung als auch durch langsame — aber mit Sicherheit im letzteren Falle nur, wenn Luftzutritt möglichst beschränkt ist. Ich brachte Blendeproben von sehr geringer Dicke auf Rotglut und kühlte dann langsam, indem ich dieselben im Trockenschranke erkalten ließ und zwar bei freiem Luftzutritte. Die Blättchen zeigten nur mehr wenig oder gar keine anisotropen optischen Eigenschaften. Auch eine Wiederholung der

1) Siehe auch S. 9 und 10.
2) Optische Anomalien, 1891.

Rotglut rief dieselben nicht mehr hervor. Das gleiche Resultat erzielt man, wenn man öfters einige Zeit die Blättchen sehr stark erhitzt. Eine chemische Untersuchung ergab, daß die Blendeblättchen den Schwefel verloren haben. Ich schmolz die Proben mit Soda und Salpeter, laugte mit Wasser aus und versetzte mit HCl. Das Ganze erwärmte ich so lange, bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure keine CO_2-Entwicklung mehr vor sich ging. Zur klaren Lösung gab ich Chlorbaryum und erhielt hierbei keine Fällung. Auch die Prüfung auf trockenem Wege zeigte keinen S-Gehalt. Die Zinkblende hatte somit eine Umwandlung in ZnO erfahren und zwar infolge der Länge des Erhitzens. Namentlich dünnere Blendestückchen vertragen die Einwirkung lang andauernder Temperaturerhöhung nicht. Auch die Erscheinung, daß Proben bei Erneuerung der hohen Temperatur wieder doppeltbrechend werden, findet eine einfache Erklärung. Ganz dünne Blendeblättchen weisen dieses Verhalten nicht auf. Erhitzt man ein dickeres Blättchen nach früher erwähnten Verfahren so lange bis starke Doppelbrechung eintritt, so kann man die optisch anisotropen Partien an der Probe abspalten. Die Doppelbrechungserscheinungen nehmen von der Oberfläche gegen den Kern hin ab. Diese Abnahme ist aber eine sehr schnelle. Bis die Umwandlung in tieferen Schichten vor sich geht, erfolgt bei Luftzutritt bereits an der Oberfläche Oxydation. Die in der Abnahme begriffene Temperatur vermag nun wohl den Schwefel weg zu oxydieren, aber sie ist nicht stark genug, um die gegen das Innere zu liegende Blende anisotrop zu machen.

Nölting[1]) und schon vor ihm E. Bertrand[2]) erblicken zwischen der Aufhellung der Zinkblende und der des Wurtzites den Unterschied, daß Zinkblende als Pulver die anisotropen optischen Erscheinungen nur mehr geschwächt zeigt oder ganz verliert, während Wurtzit auch als Pulver sie beibehält. Nölting deutet diese Erscheinung als secundäre Eigenschaft der Blende.

Schon an früherer Stelle constatierte ich, daß die Doppelbrechung bei der Blende nur in dünnen Schichten vorhanden ist, die Hauptmasse aber noch reguläre Blende darstellt, wenn die Einwirkung der Rotglut nur kurze Zeit währt. Beim Pulverisieren verteilt sich die optisch anisotrope Masse so sehr, daß nur hier und da Aufhellung sich zeigt. Auch kann sehr wohl der Fall eintreten, daß die Stücke so dünn werden, daß nicht einmal mehr das Grau I. Ordnung entsteht. Eine Probe unter Luftabschluß längere Zeit sehr hohen Temperaturen ausgesetzt und dann gepulvert, gibt auch als Pulver noch Polarisationsfarben, wenn sie auch schwächer sind als die dickerer Proben.

---

1) Dissert. Universität Kiel 1887. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **17**, 220.

2) Über optische Anomalien und deren Unterschied von normaler Doppelbrechung, Bull. d. l. soc. min. de France 1882, **5**, 3—7; Zeitschr. f. Kryst. 1882, **9**, 314.

An der natürlichen Blende gibt es zwei Aufhellungen im Grau I. Ordnung. Die eine Erscheinung ist stets mit dem Auftreten von Linienbildungen verbunden, die andere nicht. J. Brauns[1]) führt beide auf Spannungen zurück. Vorläufig möchte ich mich auf die Deutung der Aufhellung im Grau I. Ordnung, welche zugleich mit Linien auftritt, beschränken. Alle Zinkblendeblättchen, welche ich behandelt habe, verknistern, die einen stärker als andere beim Erhitzen. Bei Steinsalz zeigt sich die gleiche Erscheinung und die Ursache hiervon ist hier Einschlußwasser. Auch Blende enthält mechanische Einschlüsse. Die vollkommene Spaltbarkeit läßt eine innere Rißbildung leicht entstehen und derartige Spaltbildungen ermöglichen leicht beim schiefen Tiefengange derselben eine randliche Aufhellung um diese Risse, so wie die Ränder großer Stücke sie oft zeigen. Mit der Annahme dieser Erklärungsweise könnte auch die Beobachtung in Einklang gebracht werden, daß beim Auftreten starker Doppelbrechung diese Linien wieder verschwinden. Die starke, einheitliche Doppelbrechung verdeckt diese Spaltrisse, die nur durch die schwache Doppelbrechung rings um sie gesehen werden können.

Chemische Untersuchung der Zinkblende.

Beim Pulverisieren der natürlichen Blende von Santander machte sich stets ein Geruch bemerkbar, welcher dem von Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff ähnelte.

In noch stärkerem Maße war dies bei meinen Versuchen mit Zinkblende im Kleinschen Erhitzungsapparate der Fall. Dies veranlaßte mich zu einer chemischen Untersuchung der Blende. Beobachtungen über Einschlüsse in Blende finden sich mehrere in der Literatur verzeichnet. F. v. Sandberger[2]) fand in einer hyacinthroten Blende von Friedrichssegen Flüssigkeitseinschlüsse, welche auf H_2SO_4 und HCl reagierten. Am eingehendsten behandelt sie eine Arbeit von Ad. Schmidt[3]) in Heidelberg.

Der Verfasser nimmt verschiedene Arten von Einschlüssen an. Er unterscheidet einen »trocken aromatischen« und einen »fettigen oder öligen Geruch«. Da er beim Erhitzen teilweise Farbenveränderung beobachtete, schloß er, daß diese Gase die Farbe der Blende bedingen. Auch an Blenden von anderen Fundorten als Wiesloch constatierte Schmidt ähnliche Gaseinschlüsse. Blende von Santander untersuchte er nicht. Daß die Einschlüsse der Blende von Santander mit Schwefel und Schwefelverbindungen zusammenhängen, schloß ich aus der Geruchsentwicklung beim Pulverisieren der natürlichen Blende. Auch künstlich dargestelltes Material gleicht

1) Optische Anomalien, 1891.
2) Zeitschr. f. Kryst. 9, 386.
3) Heidelberger Verhandlungen, neue Folge II, 1880. Ausz. Zeitschr. f. Kr. 7, 407

— wenn auch wiederholt gewaschen — in dieser Beziehung der natürlichen Blende.

Den Grund zur Verschiedenheit des Krystallsystems chemisch gleich zusammengesetzter Körper glaubt man vielfach in fremden Beimischungen suchen zu sollen. So stellte Stromeyer[1]) fest, daß Aragonit stets wechselnde Beimengungen von Strontiumcarbonat enthält. In ganz besonderem Maße suchen dies nachzuweisen Fuchs[2]) und Brooke[3]). Auch bezüglich des Zinksulfides wurde der Reihe nach von vielen Forschern eine große Zahl von Elementen in beiden Varietäten nachgewiesen. Sandberger[4]) glaubte einen chemischen Unterschied zwischen Wurtzit und Blende gefunden zu haben in der Entdeckung, daß in Wurtzitschalenblende Lithium vorkommt, nicht aber in regulärer Blende. Diese Tatsache scheint mir nicht von großer Bedeutung, da es ja auch Wurtzite gibt, die nur aus Zink und Schwefel bestehen. Blendeanalysen finden sich eine Menge vor. Leider sind genaue Resultate sehr selten und es läßt sich aus vielen kein Bild gewinnen, ob ein berechneter Überschuß an Schwefel tatsächlich vorhanden ist oder nur deshalb, weil bei der Analyse Metallverlust eintrat. In gleicher Weise trifft dies zu, wenn in der Blende Metalle vorhanden sind, die in mehr als einem Gewichtsverhältnis sich mit Schwefel verbinden; z. B. ist es nicht festgestellt, ob anwesendes Kupfer als Covellin (CuS) oder als Chalkosin (Cu_2S) mit Schwefel verbunden ist.

In der Literatur (siehe Handbuch von Hintze 592—594) finden sich einerseits Blendeanalysen verzeichnet, die S-Überschuß aufweisen, andererseits kommen auch solche vor, welche entweder genau dem Verhältnisse $Zn : S$ entsprechen oder bei denen ein Überschuß des Metalles zutage tritt. Die Beispiele ersterer Art überwiegen in großer Zahl — ein Umstand, auf den in der Literatur noch nicht hingewiesen worden ist.

Nachstehend mögen einige Platz finden.

Das »zu wenig« oder »zu viel« an S wurde in der Weise berechnet, daß gesucht wurde, wie viel Procent S auf die vorhandenen Gewichtsprocente des Metalles treffen. Ihre Summe mit der tatsächlich gefundenen Schwefelmenge verglichen ließ sodann erkennen, ob ein S-Überschuß vorhanden oder nicht.

Theoretisch ist das Verhältnis $Zn : S$ in Gewichtsprocenten ausgedrückt: 67,06 : 32,94, das von FeS = 63,55 : 36,45; das von CdS = 77,74 : 22,26; das von MnS = 63,15 : 36,85.

---

1) Nach Diss. d. Univ. Jena 1905 von E. Taubert.

2) und 3) Pogg. Ann. 1852, **86**, 159.

4) N. Jahrb. f. Min., Geol. usw. 1887, **1**, 95; 1889, **1**, 255. Ausz. Zeitschr. f. Kr. **14**, 495 und **19**, 386.

Diese Werte zugrunde gelegt, erhält man folgendes:

Es entsprechen	66,59 % *Zn*	32,71 % *S*
und	0,16 % *Fe*	0,09 % *S*
	Summe des berechneten *S*	32,80 % *S*

Der durch die Analyse tatsächlich gefundene Schwefel beträgt	33,60 %
Überschuß an *S*	0,80 % a)

	Summe:	Überschuß an *S*:
b) 33,90 *S*, 53,55 *Zn*, 12,46 *Fe*, 0,09 *Cd*	100,00	0,48
c) 33,38 *S*, 61,63 *Zn*, 3,78 *Fe*, 0,79 *Cd*, *Mn* Spur, 0,52 *Pb*, *Cu* Spur	100,10	0,70
		Mangel an *S*:
d) 33,25 *S*, 50,02 *Zn*, 15,44 *Fe*, 0,30 *Cd*	100,02	0,79
e) 33,11 *S*, 53,90 *Zn*, 11,19 *Fe*, 0,92 *Cd*, 0,88 *Mn*	100,00	0,26
f) 32,63 *S*, 55,86 *Zn*, 11,05 *Fe*, 0,30 *Cd*	99,87	1,69

In einem Falle gelang es mir, auch bei Zinkblende mechanisch beigemischten Schwefel nachzuweisen. Ich ging dabei wie folgt zu Werke. Ungefähr 6—8 g Zinkblende von Mexico pulverisierte ich in absolutem Alkohol einige Zeit und filtrierte sodann durch ein dreifaches gehärtetes Filter. Das klare Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand ließ zwar keine Schwefelkrystalle erkennen, unterschied sich aber wesentlich von einem minimalen Rückstande, den der absolute Alkohol hinterließ. Durch Oxydation mit concentrierter Salpetersäure und Behandeln mit $BaCl_2$ erhielt ich eine Trübung, die in Wasser und *HCl* sich nicht auflöste.

Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel anzuwenden bei Zinkblende ist insofern mißlich, als man oft käuflichen erhält, der beim Verdampfen *S* zurückläßt, was zu einer Täuschung führen kann.

Die Tatsache, daß in manchen Blendesubstanzen vorhandener Schwefelüberschuß sich auch durch Auslaugen mit Lösungsmitteln nachweisen läßt, steht nicht vereinzelt da. Bodewig[1]) hat nachgewiesen, daß im Magnetkies von Bodenmais Schwefel enthalten ist, der bei Anwendung größerer

---

a) Nr. 47 bei Hintze. Blende aus Santander, analysiert 1892.

b) Blende aus Sardinien. Atti dei Lincei 1903. Zeitschr. f. Kryst. **41**, 251.

c) C. Rimatori, *Sn* alc. blende di Sardegna, Atti dei Lincei 1904. Ausz. Ztschr. Kryst. **41**, 251.

d) Nr. 37 nach Hintze. Cadwell bei Dana, Min. 1892, 61.

e) Nr. 57 nach Hintze.

f) Zeitschr. f. Kryst. **23**, 295.

1) Zeitschr. f. Kryst. 1883, 7

Mengen Substanz durch Ausziehen mit CS_2 sich gewichtsanalytisch bestimmen läßt. Aber nicht alle Magnetkiese ausnahmslos zeigen diese Erscheinung. Diejenigen von Pallanza und Schreibershau gaben nach dieser Richtung hin untersucht ein negatives Resultat.

Einige Exemplare von Blende aus Santander analysierte ich und konnte dabei Schwefelüberschuß feststellen. Die Probe schmolz ich mit Soda und Salpeter. Den Schwefel bestimmte ich durch Fällen mit Baryumchlorid, das Zink wurde als basisch kohlensaures Zink gefällt und als ZnO gewogen.

Analysen der hell gefärbten Blende:

S	Zn	Summe:	Überschuß an S:
33,65	66,49	100,14	1,06
33,54	66,42	99,96	0,98
33,88	66,14	100,02	1,46

Analysen der rot gefärbten Blende:

S	Zn	Summe:	Überschuß an S:
34,19	65,84	100,03	2,01
33,91	65,91	99,82	1,60
34,20	65,74	99,94	1,97

Die Resultate vorstehender Untersuchungen bestätigen vollauf, daß in der untersuchten Blende ein Überschuß an S vorhanden ist.

Wird Blende erhitzt, so vermindert sich derselbe. Am leichtesten geschieht dies bei künstlicher Blende, in der Mitte steht die hell gefärbte, natürliche, und am schwierigsten vollzieht sich der S-Verlust bei der rotfarbigen. Also ganz in Übereinstimmung mit den Resultaten, die beim Studium der Eigenschaften der Blende durch Erhitzen gefunden wurden. Der Schwefelüberschuß ist aber ebenso wenig eine constante Zahl, wie das zu wenig an S, sondern variiert zwischen zum Teil beträchtlichen Werten.

Verhalten der Blende gegen Lösungsmittel.

Einschlägig ist hier eine sehr beachtenswerte Arbeit von Dölter »Über das chemische Verhalten einiger dimorpher Mineralien«[1]) und »Einige Versuche über die Löslichkeit der Mineralien«[2]). Dölter behandelte unter anderen auch Zinkblende auf folgende Art: Geschlämmtes ZnS (Zinkblende) wird in ein Glasrohr mit Wasser eingeschlossen und dann längere Zeit auf einer Temperatur von 80^0—90^0 C. gehalten. Nachts über trat immer durch Auslöschen der Flamme Abkühlung ein. So erhielt Dölter Neubildungen von Blende. Dasselbe Resultat erzielte er auch, wenn er als Lösungsmittel

---

1) N. Jahrb. . Min. usw. 1894, **2**, 265—277. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **26**, 656.

2) Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1890, **11**, 319—330. Aus Clausthal; Analyse des Bergreferendars Reinicke. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **21**, 184.

Na_2CO_3 oder Schwefelnatrium anwandte. Da Dölter in geschlossenen Röhren seine Versuche ausführte, wo also gelöste Substanz mit ungelöster in Berührung war, so scheinen mir seine Beobachtungen zwar nicht beweisend für die Annahme, daß Wurtzit und Zinkblende etwa aus verschiedenen chemischen Molekülen beständen, wohl aber dafür, daß Wurtzit und Zinkblende nicht aus der gleichen Masse, die sich nur in verschiedener Weise mit einander mischen, bestehen können, wie es die Mallardsche Theorie des Polymorphismus voraussetzt, sondern beide Mineralien müssen sich schon durch die Anordnung der einzelnen Moleküle von einander unterscheiden, also verschiedenartige Massen besitzen. Denn die von ihm beobachteten Neubildungen können als Fortwachsung von Keimen aufgefaßt werden, die noch von dem ursprünglichen Material stammten. Als Lösungsmittel gebrauchte ich destilliertes Wasser. Bei Schwefelnatrium und Natriumcarbonat wäre eine andere Bildung als ZnS nicht ausgeschlossen und aus diesem Grunde halte ich Wasser für am vorteilhaftesten.

In der Öffnung eines starkwandigen Glasgefäßes saß wasser- und dampfdicht eine Porzellannutsche. Ein dicht anliegender Ring verhinderte, daß Zinkblendesubstanz in Form feiner Splitter, die als Keime wirken könnten, zwischen Porzellanwand und Filtrierpapier in das Glasgefäß gelangen konnte. So erhitzte ich bei 4—5 Atmosphären die gepulverte Blende, welche auf dem Filtrierpapiere in der Nutsche im Autoclaven lag. Die im Glasgefäße angesammelte Lösung ließ ich teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils auf dem Wasserbade, aber stets langsam eindampfen. Die Hauptmasse der ausgeschiedenen Substanz fand ich als amorphes Pulver schwebend in der Flüssigkeit; außerdem fand ich noch scharf umrandete Gebilde mit starken Polarisationsfarben. Alle zeigten schiefe Auslöschungsrichtung an, konnten infolgedessen keine Zinkblende sein. Da ein Teil mit kaltem Wasser behandelt verschwand, der andere aber nicht, letzterer aber auch dann entstand, wenn nur das Glasgefäß in Verwendung war, so gehe ich wohl nicht fehl, wenn ich den letzteren Teil als gelöstes Glas anspreche. Die ersteren Gebilde entstehen auch dann, wenn Blendepulver bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser befeuchtet und die nasse Substanz eingetrocknet wird. Sie sind wohl nichts anderes als Zinksulfat.

B.
Wurtzit.

Die Literatur über natürlich vorkommenden Wurtzit ist eine spärliche. L. Laspeyres[1]) beschreibt ein natürliches Vorkommen des Wurtzits von Felsöbanya in Ungarn und zwar Pseudomorphosen nach Sb_2S_3. Die Antimonitkrystalle sind mit einer dünnen Kruste überzogen. Dieselbe erscheint

1) Zeitschr. f. Kryst. 9, 186.

bei großer Dünne durchsichtig, in größerer Dicke aber von gelblicher Farbe. Mit Rücksicht auf das Ergebnis der optischen Untersuchung und weil die Substanz leicht in Salzsäure löslich ist, hält sie Laspeyres für Wurtzit. Eine dabei beobachtete Porenbildung erklärt er damit, daß bei der Umwandlung des Sb_2S_3 Schwefel weggeschwemmt wurde.

Zahlreicher finden sich Angaben über künstlichen Wurtzit, namentlich über dessen Darstellung[1]). H. Förstner[2]) beobachtete an künstlichen Krystallen von unbekannter Herkunft hemimorphe Ausbildung derselben. Die pyramidale Gestaltung war die vorherrschende. H. Traube[3]) erhielt auf den Prismenflächen von künstlichem Wurtzit — gewonnen aus den Bleischlacken von Tarnowitz — durch Einwirkung von Salpetersäure gleichschenklige Dreiecke.

Bedingung für die Darstellung des künstlichen Wurtzites ist:

1) sehr hohe Temperatur,
2) Ausschluß von Luftzutritt.

Diesen genügte ich in einfacher Weise nach dem auf S. 14 ausführlich beschriebenen Verfahren. Nach dem Öffnen des angewandten Porzellantiegels konnte ich zweierlei beobachten[4]). Am Boden befand sich braungelbes Pulver und an dem Deckel — in unserem Falle eine Kugel — hingen eine große Zahl von stark diamantglänzenden Krystallen. Es lag hier somit sublimierter Wurtzit und nichtsublimierter vor. R. Lorenz[5]) in Göttingen, welcher fand, daß *ZnS* und *FeS* mit Salmiakdämpfen sich verflüchtigen, will hier die Bezeichnung »Pseudosublimation« angewandt wissen.

Beide Gebilde sind stark doppeltbrechend, doch ist bei den Exemplaren am Boden des Gefäßes eine Angabe der Auslöschungsrichtung unmöglich, da zumeist nur Splitter vorliegen. Die Sublimationsproducte hingegen stellen zum Teil wohlausgebildete Krystalle dar.

Fig. 1.

Die Einzelkrystalle wiesen zumeist parallel einer prismatisch ausgebildeten Fläche Auslöschung auf, doch kam auch hier und da schiefe Auslöschung vor. Auch Zwillinge, charakterisiert durch einen einspringenden Winkel, waren keine Seltenheit. Überraschend zeigte sich schiefe Auslöschung auf manchen glatten Flächen von Zwillingskrystallen. Bei einem Präparate sind die glatten Flächen parallel zu einer Auslöschungsrichtung gestreift (Fig. 1).

Genaue Analysen von Wurtzit finden sich nur sehr wenige in der

1) Siehe Handbuch von Hintze S. 598.
2) Zeitschr. f. Kryst. **5**, 363.
3) Zeitschr. f. Kryst. **27**, 526.
4) Es kamen sowohl Zinkblendepulver als auch größere Stücke zur Anwendung.
5) Minerals. Versuche, Ber. d. d. chem. Ges. 1891, **24**, 1501.

Literatur. Es mag dies auf den Umstand zurückzuführen sein, daß reiner Wurtzit in der Natur sehr selten ist.

Nachstehend folgen einige Wurtzitanalysen, entnommen dem Handbuche für Mineralogie von Hintze. Bei der theoretischen Wertbestimmung des Schwefels und der Vergleichung mit dem durch die Analyse gefundenen wurde in gleicher Weise verfahren wie bei Zinkblende.

	S	*Zn*	*Fe*	*Cd*	Summe:	Mangel an *S*:
a)	31,53	65,12	1,62	1,73	100,00	1,81
b)	31,63	60,50	4,21	3,66	100,00	1,49

Auch bei Becke[1]) findet sich eine Analyse von Schalenblende von Mies in Böhmen. Dieselbe besitzt Glaskopftextur und besteht aus zahlreichen faserigen Aggregaten. Heinisch, der dieselbe untersuchte, fand einen Überschuß der Metalle im Verhältnisse zu Schwefel.

Es finden sich aber auch Analysen von Wurtzit — wenn auch in geringerer Menge —, die entweder dem theoretischen Werte *Zn* : *S* nahe kommen oder einen Überschuß an *S* aufweisen.

		Summe:	Überschuß an *S*:
Z. B.	c) 32,75 *S*, 62,62 *Zn*, 1,78 *Cd*, 2,20 *Fe*	99,35	0,17
	d) 32,88 *S*, 66,08 *Zn*, 0,55 *Cd*, 0,31 *Pb*, Spur *Mn*	99,82	0,05

Ich untersuchte mehrere Proben von Wurtzit von Přibram. Die Lösung wurde gerade so wie bei Blende ausgeführt. Das Eisen wurde als Hydroxyd mittels CH_3COONa gefällt, der Niederschlag nochmals mit HCl gelöst und mit NH_3 abermals gefällt und als Fe_2O_3 gewogen.

Zn wurde als ZnS durch Einleiten von H_2S in das Filtrat von $Fe(OH)_3$ gefällt und als ZnS auch gewogen. Der Schwefel wurde wie bei Blende bestimmt.

Die Resultate sind nun folgende:

Wurtzit von Přibram.

S	*Zn*	*Fe*	Summe:	Mangel an *S*:
32,94	56,70	10,34	99,98	0,77
33,05	60,57	6,48	100,10	0,35
32,81	65,74	1,38	99,93	0,21

Künstlich dargestellter Wurtzit.

S	*Zn*	Summe:	Mangel an *S*:
32,09	67,93	100,02	1,21
32,24	67,72	99,96	0,96

---

1) Zeitschr. . Kryst. 27, 112. Analysen a), b), c) und d) sind entnommen dem Handbuche von Hintze.

Sublimierter Wurtzit.

S	*Zn*	Summe:	Mangel an *S*:
31,89	68,03	99,92	1,46
31,85	68,21	100,06	1,59

Die Zahl der ausgeführten Analysen war eine reichhaltigere; nur die best ausgeführten sind hier vertreten. Das Gesamtergebnis aber läßt sich folgendermaßen darstellen: Wurtzit enthält vielfach weniger *S* als dem Verhältnisse *Zn* : *S* entspricht. Dieses Minus ist ebensowenig eine constante Zahl, wie bei der Blende das Zuviel.

Verhalten des Wurtzit gegen hohe Temperaturen.

Die Summe aller Beobachtungen meiner Wurtzituntersuchungen im Kleinschen Erhitzungsapparate läßt sich kurz in folgende Worte fassen: Wurtzit von Přibram und künstlich dargestellter, sowohl sublimierter als auch nicht sublimierter, erleiden bei Temperatursteigerung keine Veränderung, auch dann nicht, wenn rasche oder langsame Kühlung unter Luftabschluß stattfindet. Wird eine Wurtzitprobe wiederholt auf Rotglut erhitzt und dann bei Luftzutritt langsam gekühlt, so verschwindet in gleicher Weise wie bei Blende die Doppelbrechung.

Wurtzit gegenüber Lösungsmitteln.

Wie bei Blende stellte auch bei Wurtzit Dölter[1]) Lösungsversuche an. Das Verfahren blieb das gleiche wie bei Blende und aus diesem Grunde haben die an jener Stelle geäußerten Bedenken auch hier ihre Berechtigung. Dölter erhielt teils gerade auslöschende Säulchen mit Basis, teils hexagonale Tafeln, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel blieben. Ich brachte in eine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen und am anderen durch einen Glashahn verschließbar war, feingepulverten Wurtzit von Přibram. Auch in beiderseitig zugeschmolzenen Röhrchen erhitzte ich Wurtzit, wobei als Lösungsmittel destilliertes Wasser diente. In allen Fällen erhielt ich nach dreimonatlichem Erhitzen einen Krustenansatz an der Rohrinnenwand, der sich im Orthoskope als optisch isotrop erwies. Randliche Abgrenzung beobachtete ich dabei nie. Außerdem fanden sich noch Gebilde vor, wie ich sie bei der Blende beschrieb — also zum Teil Glassubstanz und Zinksulfat.

Resultate.

Das Ergebnis meiner Untersuchungen über Blende und Wurtzit ist **folgendes:**

---

1) Einige Versuche über die Löslichkeit der Mineralien. Tschermaks min. u. petr. Mitt. 1890, **11**, 319—330.

Blende läßt sich durch Erhitzen in Wurtzit überführen. Es ergibt sich kein Unterschied, ob die Kühlung hierbei rasch oder langsam erfolgt.

Ob die doppeltbrechenden Partien bei der Zinkblende als Einlagerung von Wurtzit oder als Störung zu deuten sind, kann auf Grund meiner Beobachtungen nicht entschieden werden.

Meine Lösungsversuche von Blende und Wurtzit lieferten keine Krystalle.

C.

Metacinnabarit und Cinnabarit.

Die rote Form von *HgS*, der Zinnober, krystallisiert im hexagonalen Systeme, die schwarze, der Metacinnabarit, im regulären. Auch hier soll bei höherer Temperatur unter gewissen Bedingungen aus dem Körper mit höherer Symmetrie, dem Metacinnabarit, ein solcher mit niedrigerem Symmetriegrade, der Zinnober hervorgehen, während durch rasche Abkühlung der umgekehrte Vorgang eintreten soll[1]. Von dem Materiale, das mir als schwarze Modification vorlag, war nichts krystallisiert. Daher hegte ich Zweifel, dasselbe einzig und allein auf diesen Grund hin als Metacinnabarit anzusprechen. Eine optische Untersuchung scheiterte an der Undurchsichtigkeit der Proben. Gepulvert zeigten dieselben rote Farbe. Weinschenk[2] fand an einem Präparate von Moore, welches Dieser aus einem Quecksilbersalze mittels Fällung durch H_2S erhielt und das er als dem Metacinnabarit analog bezeichnete, Rotfärbung des feinen Striches im Mikroskope. Von mir nach dieser Richtung ausgeführte Versuche hatten nicht das gleiche Resultat. Ich fand in keinem Falle Strichproben von roter Farbe bei *HgS*, gewonnen durch Fällung mittels H_2S. Wird als Fällungsmittel Einfachschwefelammonium angewandt, und läßt man das entstandene *HgS* im Überschusse des Fällungsmittels stehen, so tritt allmählich Rotfärbung ein[3]. Durch Reiben und Kochen mit Säuren entsteht weder bei der Schwefelammoniumfällung (bei welcher $S(NH_4)_2$ nicht im Überschusse vorhanden war), noch bei der H_2S-Fällung Rotfärbung. Erhitzt man Zinnoberpulver mäßig, so nimmt dasselbe ebenfalls schwarze Farbe an, verhält sich aber beim Reiben und Kochen anders. Ich ließ dieses Präparat vier Wochen lang offen an der Luft stehen und bemerkte daran keine Veränderung der schwarzen Farbe. Durch Reiben und Kochen in Säuren (besonders Salzsäure) erzielt man indes sogleich Rot- bezw. Braunfärbung.

Für die Auffassung, daß zwischen dem roten Zinnober und dem

---

1) Vergl. Handbuch von Hintze **1**, 700 u. 705.

2) Zeitschr. f. Kryst. **17**, 498.

3) Durch Mehrfachschwefelammonium tritt diese Umwandlung rascher ein. — Nach Proust erhält man durch Fällung mit Schwefelammonium aus einem Quecksilbersalze ($HgCl_2$) bei 40°—50° C. schönen Zinnober.

Metacinnabarit ein chemischer Unterschied vorhanden sei, gelang mir der Beweis nicht. Eine Analyse der Fällung mit H_2S im Überschusse ergab das Verhältnis $Hg : S$. Nach dem Resultate der chemischen Analyse wäre freilich die Möglichkeit der Zusammensetzung Hg-S-H nicht ausgeschlossen. Gewichtsanalytisch läßt sich der Unterschied beider Formeln nicht feststellen. — Den H_2S-Niederschlag wusch ich mit CS_2 und dann mit Alkohol und schließlich mit H_2O. Gleichwohl ist ein Zurückbleiben von H_2S in dem schwarzen Pulver nicht ausgeschlossen.

Von diesem schwarzen Pulver erhitzte ich in einer Verbrennungsröhre 4 g bis zur vollständigen Zersetzung. Durch die Röhre strich CO_2, welches in H_2SO_4 (concentriert) getrocknet wurde und das beim Austritte aus der Röhre von KOH absorbiert wurde.

Ich erhielt nun zwar im Auffangrohre für Gase Wasserstoff, aber derselbe kann auch herrühren von H_2S, welcher in der Hitze zersetzt worden ist.

Durch Kochen in Wasser und Filtrieren gaben beide Modificationen keine Lösung.

D.

Senarmontit und Valentinit.

Viele Senarmontite zeigen bei vollkommen regulärer Form (entweder Oktaëder oder Combinationen von Oktaëder und Hexaëder) optisch anisotrope Eigenschaften, wie sie einem Körper mit niedrigerem Symmetriegrade zukommen. Alle Arbeiten hierüber behandeln natürlich vorkommende Krystalle.

Die ersten Beobachtungen über das abweichende optische Verhalten des Senarmontits gibt Des Cloizeaux[1]). Dünnschliffe nach dem Würfel liefern gerade so wie Boracit nach diesem Forscher im convergenten Lichte ein Ringsystem. Der Winkel der optischen Axen nähert sich sehr 90°. Die optischen Axen treten fast rechtwinklig zu den Hexaëderschliffflächen aus. Die Ebene der optischen Axen steht in der Regel senkrecht zu einer Rhombendodekaëderfläche.

Nach Mallard[2]) ist Senarmontit pseudoregulär und besteht aus einem Complex von 48 triklinen Individuen. Durch Verzwilligung derselben entsteht die Form des regulären Systems. Mallard untersuchte Schliffe nach der Hexaëderfläche und fand dieselbe in acht Sectoren geteilt durch deutliche Diagonalen und durch zwei kaum erkennbare Mittellinien. Achtfelderteilung beobachtete Mallard auch bei Platten nach dem Rhombendodekaëder, aber dieses Mal vier größere und vier kleinere. Die Auslöschungsrichtung auf den vier größeren Flächen gibt er mit 45° gegen die Diagonalen an, die

1) A. des Cloizeaux, P. Ann. 1865, **126**, 410.

2) Mallard, Expl. d. phénom. opt. anom. Ausz. Zeitschr. f. Kryst. **1**, 314.

Auslöschungsrichtung auf den vier kleineren dagegen mit 12°. Oktaëderschliffe untersuchte Mallard nicht.

A. Grosse-Bohle[1]) untersuchte Dünnschliffe nach dem Oktaëder, Hexaëder und Rhombendodekaëder. Sein Augenmerk richtete er auf solche Dünnschliffe, welche Streifungen aufwiesen. So beobachtete er bei Schliffen nach der Oktaëderfläche Streifen nach jeder Dreiecksseite. Parallel und senkrecht zu diesen Streifen fand Auslöschung statt. Im Gegensatze zu Mallard gibt er bei Schliffen nach dem Hexaëder eine Vier- oder Sechsfelderteilung an. Auch Überlagerungen stellte er fest, wobei dann die Auslöschung nicht vollkommen war. Unregelmäßig verlaufende Nahtflächen, wie er sie gefunden haben wollte, beobachtete sonst niemand. Diese Schliffe waren der Nähe der Ecken entnommen. Trennungsnähte verzeichnete er auch bei Rhombendodekaëderschliffen. Die Auslöschungsrichtung geht diesen Nähten entweder parallel und senkrecht oder sie bildet mit ihnen einen Winkel von 40°.

Ätzversuche führten auf einer Oktaëderfläche ausgeführt zu dreieckigen gleichseitigen Eindrücken, wovon manche eine Streifung parallel zu den Kanten aufwiesen.

Grosse-Bohle kommt zu dem Resultate, daß der Senarmontit dem monoklinen Systeme anzugliedern sei. Der schiefe Axenwinkel aber liege so nahe an 90°, daß durch Messung ein Unterschied davon nicht wahrzunehmen sei. Zwölf Einzelkrystalle liefern nach ihm die äußere Form des regulären Systems.

Hintze[2]) beobachtete auf der Oberfläche und im Inneren von Senarmontitkrystallen radialfaserige Aggregate, deren Einzelindividuen gerade auslöschen und als Sb_2O_3 chemisch bestimmt wurden. Nach Hintze lag eine Paramorphose von Valentinit nach Senarmontit vor.

Eingehende optische Untersuchungen stellte an Senarmontit auch R. Prendel[3]) an. Dieser untersuchte gleichfalls Schliffe nach (111), (100) und (110). An Oktaëderschliffen bemerkte er »grelle« Polarisationsfarben und eine Teilung in drei Sectoren. Die Auslöschungsrichtung stimmt mit der von Grosse-Bohle gefundenen überein. Bei starker Vergrößerung beobachtete er, daß die Sectoren aus Lamellen bestehen, von denen mehrere in Zwillingsstellung zu einander sich befinden, woraus er die Erklärung für die Erscheinung ableitet, daß einige Platten keine vollständige Auslöschung zeigen. War die Schliffprobe aus der Mitte des Krystalles entnommen, so zeigte sich im parallelen polarisierten Lichte eine Teilung in sechs

---

1) Grosse-Bohle, Über das Verhalten des Senarmontits. Ztschr. f. Kryst. 1881, **5**, 222—235. 2) Zeitschr. f. Kryst. 1882, **6**.

3) Tschermaks min.-petrogr. Mitt. 1890, N. F. **11**, 7—15. Ausz. Ztschr. f. Kryst. **20**, 312.

Sectoren. Mit wenigen »inselartigen« Ausnahmen war die Auslöschungsrichtung eine solche, daß je eine von ihnen den Winkel des Sechseckes halbierte. Ein Schliff parallel (100), nahe der Ecke entnommen, ließ im polarisierten Lichte eine Fünfteilung erkennen: vier große, die an den Ecken der quadratischen Umrandung lagen und deren innere Abgrenzungslinien parallel zu den Seiten des Quadrates verliefen. Die kleine fünfte Fläche hatte Dreiecksform und war zwischen zwei großen vom Rande weg eingelagert. Die Auslöschung fand parallel zu den Diagonalen der ganzen Platte statt; im kleinen Dreieck aber ging die Auslöschungsrichtung den Seiten des quadratischen Schnittes parallel.

Ein Schliff nach (100), dem Inneren entnommen, wies vier Sectoren im Orthoskope auf. Auch hier konnte Prendel Lamellierungen constatieren und zwar parallel den Diagonalen des Schliffes, wornach auch Auslöschung stattfand. Eine Platte nach (110) nahe der O-Fläche ließ keine Felderteilung beobachten, wohl aber stellte er Lamellierung fest. Ein Schliff aus der Mitte zeigte sich im Orthoskope in fünf ungleichmäßige Partien geteilt. Einheitliche Auslöschung konnte er hier nicht wahrnehmen. Prendel schließt aus seinen Beobachtungen, daß jedes Senarmontitoktaëder aufzufassen sei als ein Durchdringungszwilling von sechs rhombischen Individuen, die selbst wieder einen complicierten Aufbau zeigen, wie die Lamellierung es dartut.

Wenn auch Mallard, Grosse-Bohle und Prendel in ihren Schlüssen von einander abweichen, eines haben sie doch gemeinsam: sie führen die beiden Modificationen von Sb_2O_3 auf eine Primitivform zurück.

Anderer Ansicht ist A. Schuller[1]. Dieser beobachtete, daß im Vacuum Senarmontit vollständig, Valentinit nur teilweise sublimiert. Wird der Rückstand mit Sb vermengt, so sublimiert wieder Sb_2O_3. Auf Grund dieser Beobachtungen tritt Schuller für eine chemische Verschiedenheit zwischen beiden Modificationen ein und glaubt, daß dem Senarmontit die Formel Sb_2O_3, dem Valentinit die Zusammensetzung Sb_2O_4 zukomme.

J. Brauns[2] erblickt in der regulären Symmetrie des Senarmontites die ursprüngliche Form und nicht erst eine durch Zwillingsbildung dazu gewordene. Die öfters zutage getretene Doppelbrechung erklärte er für innere Spannung. Zur Begründung führt er an, daß ein Senarmontitblättchen mit Doppelbrechung zwischen zwei Deckgläsern erhitzt die anisotropen optischen Eigenschaften verliert oder daß dieselben eine Schwächung erfahren. Dem Einwande, dieser Vorgang könnte auch durch Dünnerwerden der Proben erklärt werden, begegnet er damit, daß dieselben ihre

---

1) Math. és term. tud. Ertesitö 1886, 163—165 und Zeitschr. f. Kryst. 27, 97.

2) J. Brauns, Opt. Anomalien, 1890.

Dicke beibehalten, da diese Erscheinung bereits eintritt, bevor die Blättchen zu schmelzen beginnen.

Die Erhitzungsversuche schildert Brauns wie folgt: Wenn ein Senarmontitblättchen zwischen Deckgläsern nicht ganz bis zum Schmelzen erhitzt und dann rasch von der Flamme entfernt wird, so zeigt sich um den einfachbrechenden Teil des Blättchens Lamellenbildung, welche von Spaltrissen durchzogen ist. Parallel und senkrecht hierzu findet Auslöschung statt.

Prendel[1]) erhitzte Senarmontitblättchen, welche nach (111) geschnitten wurden, auf 360° im Des Cloizeauxschen Erhitzungsapparate. Der größte Teil der Platte zeigte keine bemerkbare Änderung der Doppelbrechung, nur zerstreut liegende Partien wurden schon bei 175° einfachbrechend. Jedoch kehrte die Doppelbrechung wieder zurück, sobald die Temperatur sich mindert.

Wird Senarmontit so lange erhitzt, bis er verdampft, so entstehen nach J. Brauns[1]) zuerst Oktaëder, wovon die meisten keine Doppelbrechung zeigen; außerdem aber auch noch rhombische Tafeln, die er, wie folgt, beschreibt. Sie sind 0,5 mm lang, haben eine regelmäßige sechsseitige Form oder sie sind an beiden Enden lanzenförmig zugespitzt. Die Doppelbrechung ist stark, die Auslöschungsrichtung ist genau parallel und senkrecht zur Längsrichtung. Beide Formen beobachtete er neben einander. Wurde Valentinit erhitzt, so fand J. Brauns zuerst Valentinite und dann Senarmontite. Vorher waren die spießigen Nadeln und die tafelförmigen Gebilde vom Erhitzungspunkte entfernt, jetzt die Oktaëder. An diesen beobachtete er nicht die geringste Spur von Doppelbrechung. Weil er kein Zwischenglied findet, welches für die Mallardsche Theorie sprechen könnte, schließt er, daß dieselbe zu verwerfen sei.

Meine Beobachtungen sind folgende:

Amorphes Sb_2O_3, welches ich chemisch rein von E. Merck in Darmstadt bezog, im Porzellantiegel erhitzt, gibt als solches kein Schmelzproduct. Es nimmt eine gelbe Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet. Mit dem Gebläse erhitzt, erhält man am Deckel und Rande des Tiegels — also durch Sublimation — Oktaëder und Combinationen von Oktaëder und Hexaëder, ebenso lange, spießige Nadeln. Bei längerer Dauer der hohen Temperatur verschwinden zuerst die regulären Formen und schließlich auch die spießigen Nadeln und am Deckel des angewandten Porzellantiegels sowie an den Wänden desselben sieht man nur mehr amorphe Substanz, die ebensowenig beim gewöhnlichen Drucke zum Schmelzen gebracht werden kann, wie das künstlich hergestellte Sb_2O_3. Obwohl der Tiegel in einem Trockenschranke nach einigem starken Erhitzen allmählich abkühlte, fanden sich doch auch Oktaëderformen mit starken Polarisationsfarben an

1) J. Brauns, Opt. Anomalien, 1890.

den Ecken und zwar unregelmäßig über den ganzen Deckel verteilt. Die Nadeln waren äußerst dünn und löschten genau parallel und senkrecht nach der Längsrichtung aus.

Natürlichen Senarmontit von Constantine in Algier erhitzte ich[1]), bis das Ganze geschmolzen war und ließ dann erkalten. Neben amorpher Substanz, die in der Hauptmasse vorhanden war, beobachtete ich Valentinite und trigonale Gebilde wie △ und , die teils völlig optisch isotrop waren, teils an den Ecken Aufhellung im Orthoskope zeigten und auf Senarmontit hinweisen. Eine weitere Probe von Senarmontit erhitzte ich nur wenig länger als bis sie geschmolzen war. Über das Uhrglas, auf welchem die Probe lag, war ein anderes gestülpt. Ich erhielt nur Oktaëder und Combinationen damit. Davon waren einige optisch völlig isotrop, eine geringere Anzahl aber hellte an den Ecken auf. Die an den Ecken aufhellenden Krystalle waren keineswegs regelrecht angeordnet, sondern befanden sich über die ganze optisch isotrope Masse zerstreut. Mit der Fortdauer des Erhitzens stellten sich spießige Valentinite ein. Rhombische sechsseitige Tafeln mit einheitlicher Auslöschung, wie Brauns[2]) es angibt, erhielt ich nicht. Eine bestimmte Anordnung in der Lage der Valentinite konnte ich nicht bemerken. Wird Senarmontit bei der Temperatur des gewöhnlichen Bunsenbrenners längere Zeit in einem geschlossenen Porzellantiegel erhitzt, so entstehen anfangs die oben erwähnten Gebilde; diese verschwinden aber bei der fortdauernden Einwirkung der Temperatur des Bunsenbrenners und es entstehen blätterige Gebilde mit sechsseitigem Umrisse und daneben amorphe Substanz. Letztere nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu.

Aus der geschmolzenen Valentinitmasse krystallisieren sowohl Valentinite als auch Senarmontite; letztere allerdings in geringer Anzahl. Von Senarmontiten traf ich auch hier nicht aufhellende in der Mehrzahl und aufhellende in der Minderzahl zerstreut über das ganze Uhrglas. Valentinit in gleicher Weise behandelt wie Senarmontit liefert die gleichen blätterigen Gebilde und bei erhöhter Temperatureinwirkung amorphe Masse. Aus dieser erhält man durch sehr starkes Erhitzen wieder Senarmontite und Valentinite, aber keine blätterigen Gebilde, da diese nur durch mäßiges Erhitzen sich bilden. Mäßige Temperatur bewirkt aber keine Sublimation des amorphen Sb_2O_3. Von den blätterigen Gebilden fand ich solche, die völlig optisch isotrop erschienen, andere wieder zeigten Aufhellung, namentlich gegen den Rand des Blättchens hin. Die Auslöschungsrichtung war

---

1) Bei Temperaturzunahme bemerkte ich an Senarmontitkrystallen keine Änderung vorhandener Doppelbrechung. Bis zum Schmelzen der Krystalle konnte ich im Kleinschen Erhitzungsapparate Beobachtungen nicht ausführen.

2) Optische Anomalien.

stets parallel der zugehörigen Seite des sechseckigen Blättchens. Auch einspringende Winkel beobachtete ich mehrere. Auf Randflächen, welche zur Hauptfläche senkrecht standen, erhielt ich Auslöschung, die der Randkante parallel ging. Offenbar hat man es am Rande mit rhombischen Individuen zu tun, während im Inneren die Masse regulär ist. Untenstehende Fig. 2—6 zeigen einige der beobachteten Gebilde, welche als gesetzmäßige Verwachsungen von Senarmontit mit der rhombischen Substanz aufgefaßt werden müssen.

Fig. 2.

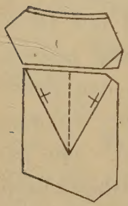


Fig. 3.

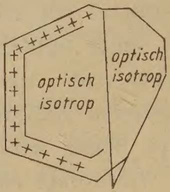


Fig. 4.

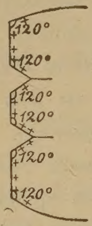


Fig. 5.

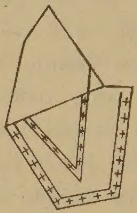
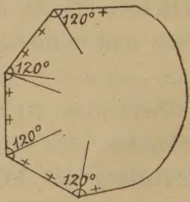


Fig. 6.



Das in Fig. 2 eingebettete Dreieck löschte nach den beiden Dreieckseiten aus. Die Auslöschungsrichtung ist durch + gekennzeichnet. Diejenigen Flächen, die keine eingezeichneten + enthalten, sind im Orthoskope ohne Aufhellung.

Senarmontite und Valentinite gegenüber Lösungsmitteln.

Da beide Modificationen gepulvert und dann mit Wasser behandelt trübe durch das Filter gehen, leitete ich Wasserdampf über die hellen Senarmontitkrystalle, die ich nur grobkörnig pulverte. Das Filtrat sowohl von Senarmontit als auch von Valentinit zeigte bläuliche Färbung. Ich ließ dasselbe sowohl bei 100° als auch bei gewöhnlicher Temperatur eindampfen und erhielt außer amorpher, weißer, undurchsichtiger Substanz noch winzige Gebilde, die nur bei stärkerer Vergrößerung als Oktaëder zu erkennen waren. Manche davon leuchteten zwischen gekreuzten Nicols auf. Außer diesen beobachtete ich namentlich gegen den Rand des Uhrglases hin spießige Nadeln, welche bald büschelförmig von einem Punkte ausgingen, bald zu zweien gekreuzt sich zeigten. Die Auslöschungsrichtung war parallel zur Längsrichtung der Nadeln. Wie beim Erhitzen entstehen also auch beim Lösen einer Modification beide Formen neben einander.

Ich konnte keinen Unterschied finden, daß z. B. bei Anwendung von Valentinit mehr Valentinite entstanden wären, als wenn Senarmontit zur Lösung gebracht worden wäre.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Senarmontit und Valentinit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Amorphes Sb_2O_3 bedarf sehr starker Temperatureinwirkungen, um zu sublimieren. Sublimationsproducte sind Oktaëder und lange, spießige Nadeln.

2) Aus geschmolzenem Senarmontit und Valentinit krystallisieren nicht blos Valentinite, sondern auch Senarmontite aus, Hauptproduct ist aber amorphes Sb_2O_3.

3) Senarmontit und Valentinit liefern bei sehr starker und lang anhaltender Temperatureinwirkung amorphes Sb_2O_3, das kein Schmelzproduct bei gewöhnlichem Drucke gibt.

4) Senarmontit und Valentinit krystallisieren aus Lösungen neben einander aus, gleichviel, ob die eine oder die andere Modification zur Anwendung kommt.

5) Aufhellende Senarmontite entstehen sowohl bei Anwendung rascher Kühlung, als auch dann, wenn langsam gekühlt wird.

Vorliegende Arbeit verdanke ich der Anregung des Herrn Professors Dr. Beckenkamp, in dessen Institut sie ausgeführt wurde. Für die liebenswürdige Unterstützung, die mir Herr Professor Beckenkamp dabei zuteil werden ließ, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Josef Weber, geboren am 29. Januar 1876 zu Lohberg, königl. Bezirksamt Kötzting, kath. Confession, Sohn des Glasfahrers Josef Weber in Lohberg, besuchte vom 6. bis 11. Lebensjahre die Schule meines Heimatsortes Lohberg. Vom Jahre 1889 bis 1897 besuchte ich die humanistischen Gymnasien zu Straubing und Regensburg, absolvierte im Juli 1897 das letztere und studierte dann an den königl. Lyceen zu Regensburg und Passau und schließlich an der königl. Universität München Naturwissenschaften. Meine Lehrer waren die Herren Professoren: Dr. v. Bayer, Dr. Göbel, Dr. Grätz, Dr. von Groth, Dr. Hilger und Dr. v. Zittel.

Im Herbste des Jahres 1903 bestand ich das Schlußexamen für die Anstellung im Staatsdienste.

Vom Januar bis October 1904 war ich als Assistent am mineralogischen Institute der Universität Würzburg tätig und dann während zweier Jahre als Lehrer für Chemie und Naturbeschreibung an der Realschule in Marktbreit am Main. Seit Herbst des Jahres 1906 befinde ich mich in der Stellung eines Assistenten der königl. Kreisrealschule II in Nürnberg.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.